

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84402422.4

(22) Date de dépôt: 28.11.84

(51) Int. Cl.⁴: **C 08 G 14/08**
C 08 J 5/24
//C08L61/34

(30) Priorité: 29.11.83 FR 8319017

(43) Date de publication de la demande:
10.07.85 Bulletin 85/28

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **ISOVER SAINT-GOBAIN**
Les Miroirs 18, avenue d'Alsace
F-92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: **Fugier, Roger**
90 avenue Pierre Curie
F-60290 Rantigny(FR)

(72) Inventeur: **de Goys de Mezeyrac, Charles**
34 allée du bois de Graville
F-91190 Givès sur Yvette(FR)

(72) Inventeur: **Decagny, Michel**
56 rue Pierre Vienot
F-60600 Clermont(FR)

(72) Inventeur: **Joachim, Jacky**
505 Howellvil road
Berwyn PA 19312(US)

(74) Mandataire: **Muller, René et al,**
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc
F-93304 Aubervilliers(FR)

(54) Résine pour une composition d'encollage, son procédé de fabrication et la composition d'encollage obtenue.

(57) La présente invention concerne un produit destiné à entrer dans une composition d'encollage pour fibres minérales, un procédé de préparation dudit produit et une composition d'encollage préparée à partir de ce produit par addition d'urée et d'autres additifs.

Ce produit résulte de la condensation, en présence d'une catalyseur basique, de phénol, de formaldéhyde et d'urée, et il est caractérisé par un état liquide, un taux de phénol libre inférieur à 0,5 %, un taux de formaldéhyde libre inférieur à 3 % du poids total de liquide, et une diluabilité mesurée à 20°C au moins égale à 1000 %.

EP 0 148 050 A2

BEST AVAILABLE COPY

5 RESINE POUR UNE COMPOSITION D'ENCOLLAGE, SON PROCEDE DE FABRICATION
ET LA COMPOSITION D'ENCOLLAGE OBTENUE

10

La présente invention a trait à la fabrication de produits à base de fibres minérales, et notamment de produits isolants, sous forme de feutres ou de voiles de fibres. Le procédé de fabrication mis en
15 oeuvre implique le dépôt sur les fibres, par pulvérisation ou tout autre moyen, d'un encollage à base de phénoplastes ou d'aminoplastes, assurant ainsi la liaison des fibres.

L'invention concerne un nouveau produit de condensation ou résine destiné à entrer dans une composition d'encollage du type décrit
20 ci-dessus, un procédé de fabrication dudit produit et une composition d'encollage comprenant ledit produit.

On entend par résine, au sens de l'invention, le produit résultant de la condensation des réactifs de départ en présence d'un catalyseur, avant toute étape de cuisson dans une étuve.

25 Les propriétés recherchées pour les compositions d'encollage sont largement dépendantes des caractéristiques de la résine de base. Une bonne composition d'encollage doit présenter avant tout une bonne aptitude à la pulvérisation, ainsi que des propriétés d'enrobage et de liage des fibres, et simultanément être peu polluante.

30 A cette fin, la résine de base doit présenter une bonne stabilité dans le temps et une diluabilité à l'eau élevée. La notion de diluabilité étant particulièrement importante, elle sera définie, au sens de l'invention, de la façon suivante : la diluabilité à l'eau d'une solution de résine est le volume d'eau désionisée que l'on peut,
35 à une température donnée, ajouter à l'unité de volume de cette solution avant de provoquer la formation d'un trouble permanent.

Par ailleurs, il est également nécessaire que la résine de base soit aussi exempte que possible de produits de départ non transformés. En effet, les risques de pollution atmosphérique sont es-

sentiellement dus à la présence de monomères volatils : ce sont par exemple les produits de départ nécessaires à l'obtention de la résine, par exemple du formaldéhyde et du phénol, non transformés lors de la réaction, ou régénérés au cours de l'encollage des fibres ou ultérieurement.

Par conséquent, pour obtenir des encollages où la teneur en générateurs de pollution, notamment en phénol libre et en formaldéhyde libre, est aussi réduite que possible, il faut que la résine de base présente le moins possible de produits de départ résiduels tout en conservant ses qualités d'emploi.

Les premières résines proposées étaient obtenues à partir de phénol et de formaldéhyde dans un rapport molaire F/P inférieur à 2,5, de l'urée étant alors introduite uniquement avec les autres additifs d'encollage, après formation et stockage de la résine, afin de capter le formaldéhyde libre. A cause du faible rapport molaire du formaldéhyde au phénol (F/P), on n'obtient pas un taux de phénol libre inférieur à 1,5 % du poids total de la solution de résine, et le taux de formaldéhyde libre est lui-même au moins égal à 6 %. De plus, même en introduisant dans l'encollage une forte quantité d'urée, afin de réduire ce taux de formaldéhyde libre, on ne parvient pas à contrôler sa valeur.

On a alors proposé diverses méthodes allant dans le sens d'une réduction du taux de monomères libres volatils présents dans une composition d'encollage à base d'une résine phénoplaste. Le principe des méthodes suggérées repose sur l'idée d'augmenter le rapport molaire initial du formaldéhyde au phénol (F/P) pour abaisser le taux de phénol non combiné, et par conséquent libre, et, parallèlement, de capter le formaldéhyde libre à son tour en excès, par des composés azotés, notamment de l'urée.

Différentes formulations de résines de base, obtenues à partir d'un rapport molaire du formaldéhyde au phénol compris entre 2,7 et 4,2 et en présence d'un catalyseur basique, ont été envisagées.

On a par exemple proposé dans le brevet américain US 3 616 179 un produit de condensation de phénol, de formaldéhyde et d'urée. Le produit obtenu présente une diluabilité satisfaisante, mais, à cause du procédé de préparation mis en oeuvre, on ne peut parvenir à un taux de phénol libre non combiné très bas tout en conservant une diluabilité satisfaisante. L'urée est introduite dans le réacteur où a lieu la réaction du phénol avec le formaldéhyde à une température correspondant au palier de cette réaction, qui est de l'ordre de 70°C. Pour éviter

une polymérisation trop poussée, qui risque de provoquer des problèmes de prégélification rendant les encollages inaptes à la pulvérisation, on bloque la réaction du phénol avec le formaldéhyde avant que pratiquement tout le phénol ait réagi.

5 Il a aussi été proposé dans les brevets US 3 684 467 et US 4 014 726 de préparer un produit de condensation de phénol, formaldéhyde, dextrine ou dicyandiamide et urée. Pour l'obtention de ce produit, un premier type de capteur de formaldéhyde (dextrine ou dicyandiamide), est introduit et réagit à une température correspondant
10 au palier de la réaction du phénol et du formaldéhyde, et l'urée est introduite et réagit tout de suite après le début du refroidissement du milieu réactionnel.

Outre les inconvénients déjà mentionnés de transformation incomplète du phénol, cette solution impose la présence de deux capteurs
15 de formaldéhyde. De plus, les cycles de températures sont très longs et exigent une durée correspondant à plus d'un poste.

Aucune des solutions ainsi proposées n'a jamais fourni de résine qui contienne peu de phénol libre et de formaldéhyde libre, afin de limiter les problèmes de pollution, tout en conservant les propriétés caractéristiques d'une résine destinée à entrer dans une composition d'encollage, et notamment une diluabilité et une stabilité
20 élevées.

La présente invention vise à pallier les inconvénients précités en fournissant une nouvelle résine convenant pour entrer dans une
25 composition d'encollage.

Elle a également pour objet de fournir un procédé de préparation de ladite résine qui permet d'obtenir une résine présentant des caractéristiques d'emploi améliorées, et d'obtenir ultérieurement un encollage plus efficace, le procédé de préparation de la résine selon
30 l'invention comprenant avantageusement des moyens simplifiés de mise en oeuvre, comme un cycle de réaction plus court, et l'utilisation d'un seul type de monomère pour fixer le formaldéhyde en excès.

L'invention concerne également une composition d'encollage à base de la résine selon l'invention.

35 La résine selon l'invention est un produit de la condensation, en présence d'un catalyseur basique, de phénol, de formaldéhyde et d'urée. Elle est liquide, caractérisée par un taux de phénol libre inférieur à 0,5 %, un taux de formaldéhyde libre inférieur à 3 % en poids total de liquide réactionnel, et une diluabilité mesurée à 20°C

au moins égale à 1000 %. De préférence, le taux de phénol libre est inférieur à 0,4 %, le taux de formaldéhyde libre est inférieur à 0,3 % et la diluabilité est au moins égale à 2000 %.

Suivant une caractéristique supplémentaire, la résine présente une teneur en extrait sec supérieure à 40 %.

Par ailleurs, l'invention propose un procédé de préparation de ladite résine.

Selon ce procédé, on fait réagir du phénol et du formaldéhyde en présence d'un catalyseur basique à une température comprise entre 60°C et 75°C, et de préférence à environ 70°C, le rapport molaire F/P étant compris entre 3 et 6, jusqu'à ce que le taux de conversion du phénol soit supérieur à 98 %, puis on commence à refroidir le milieu réactionnel et on introduit l'urée en quantité telle que le rapport molaire U/P soit compris entre :

15 $\frac{F/P - 2,55}{2,6}$ et $\frac{F/P - 2,55}{0,7}$

de préférence entre

$\frac{F/P - 2,55}{1,8}$ et $\frac{F/P - 2,55}{0,8}$

20 A une température inférieure à 60°C, la réaction est trop lente pour une application industrielle, et à une température supérieure à 75°C, le taux de phénol libre est trop élevé.

La quantité d'urée présente dans la résine est en effet dépendante d'exigences contradictoires : pour être certain de fixer la plus grande quantité possible de formaldéhyde libre, il conviendrait d'introduire un large excès d'urée par rapport aux conditions stoechiométriques. Mais l'urée introduite en trop grande quantité au dessus d'un certain seuil du rapport molaire U/P, ne sert plus à capter le formaldéhyde libre.

30 Selon une caractéristique de l'invention, on fait réagir le formaldéhyde et le phénol en présence d'une quantité de catalyseur correspondant à de 12 à 20 % et de préférence environ 14 % d'équivalents en ions hydroxyles exprimé en poids de phénol initial. La quantité importante de catalyseur favorise la réaction du phénol avec le formaldéhyde et permet également une diminution de la durée du palier de température, sans que les caractéristiques d'emploi du produit final, et notamment sa diluabilité, en soient affectées. Elle ne doit cependant pas être trop importante, afin d'éviter une réaction trop violente et la formation de produits indésirables, en particulier insolubles.

Le catalyseur employé peut être un hydroxyde quelconque d'un métal alcalin ou alcalino terreux. On peut citer par exemple la chaux, l'hydroxyde de baryum ou l'un de ses hydrates, mais on utilisera avantageusement la potasse ou la soude, et de préférence la soude à raison de 5 à 8,5 % en poids de phénol initial.

Suivant une forme préférée de l'invention, on introduit l'urée dès le début du refroidissement.

Avantageusement, pour que l'urée et le formaldéhyde réagissent dans les meilleures conditions, on refroidit le milieu réactionnel à une vitesse de l'ordre de 1°C par minute, jusqu'à atteindre 35°C environ. L'urée est introduite très régulièrement pendant ce refroidissement, de préférence pendant une durée au moins égale à la moitié de la durée du refroidissement du réacteur et du milieu réactionnel.

La préparation de la résine a lieu selon un cycle de température qui se divise schématiquement en trois phases : une phase de chauffage, un palier de température et une phase de refroidissement. Grâce au procédé selon l'invention, le cycle est très rapide, ce qui, par rapport aux cycles décrits dans l'art antérieur, procure des avantages tant du point de vue économique que technologique. Notamment, la durée totale du cycle, entre le chargement du réacteur et l'obtention de la résine, n'excède pas 7 heures, à l'échelle industrielle, le palier de température étant lui-même limité à 90 minutes environ.

Suivant une variante du procédé selon l'invention, il est possible de lui ajouter une étape de neutralisation, jusqu'à un pH de 7 à 7,5 environ.

Enfin, l'invention concerne une composition d'encollage destinée à l'enrobage de fibres minérales, par exemple des fibres de verre, notamment par pulvérisation, qui comprend la résine selon l'invention, de l'urée supplémentaire et des additifs d'encollage.

Les additifs d'encollage couramment employés sont du silane et des huiles minérales, l'ammoniaque et le sulfate d'ammonium.

Suivant une caractéristique de la composition d'encollage selon l'invention, les proportions du produit de condensation compté en parts de matière sèche, et de l'urée supplémentaire sont comprises entre 65 parts du produit de condensation pour 35 parts d'urée supplémentaire et 90 parts pour 10 parts, de préférence 80 parts pour 20 parts.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description détaillée suivante d'un mode de réalisation de l'invention, assortie d'exemples. Certains exemples sont

conformes à l'invention, et d'autres sont cités à titre comparatif.

Tous les exemples décrits se rapportent à un même mode opératoire, qui sera détaillé ultérieurement.

Sauf indication contraire, les pourcentages sont des pourcentages en poids, exprimés soit par rapport au poids de phénol introduit, soit par rapport au poids total de liquide présent dans le milieu réactionnel.

Les résultats obtenus pour les différents exemples mis en oeuvre seront comparés en ce qui concerne les points suivants concernant la résine :

- aspect : limpide, laiteux,
- diluabilité,
- taux de formaldéhyde libre final, par rapport au poids total de liquide (Fl_f),
- 15 - taux de phénol libre final, par rapport au poids total de liquide (Pl_f),
- teneur en extrait sec : pour la déterminer, on expose pendant 2 heures à 150°C dans une étuve ventilée 2 g de résine dans 10 cm³ d'eau dans une coupelle de diamètre 50 mm et de hauteur 20 mm
- 20 (extrait sec %),
- taux de conversion du phénol : c'est le pourcentage de phénol ayant participé à la réaction de condensation par rapport à 100 % de phénol initial (Pc),
- taux de conversion du formaldéhyde : c'est le pourcentage
- 25 de formaldéhyde ayant participé aux réactions avec le phénol et avec l'urée, par rapport à 100 % de formaldéhyde initial (Fc),
- pH.

Pour obtenir la résine, on procède de la façon suivante : on introduit du formaldéhyde et du phénol dans un réacteur ; puis sous agitation mécanique, on chauffe ou on refroidit jusqu'à atteindre une

30 température un peu supérieure à la température de fusion du phénol. On poursuit l'agitation mécanique pendant toute la durée du cycle réactionnel. On introduit le catalyseur de façon régulière puis, immédiatement après la fin de cette introduction, on élève la température du mélange

35 jusqu'à une valeur permettant une condensation optimale et l'obtention d'une résine diluable. On maintient cette température jusqu'à ce que le taux de conversion du phénol soit supérieur à 98 %.

On commence alors à refroidir le réacteur et le milieu réactionnel et on introduit l'urée. Pour son stockage, la résine est avan-

tageusement maintenue sous faible agitation à une température de 16°C environ. Elle peut être stockée pendant au moins 15 jours.

Pour obtenir la composition d'encollage, on ajoute de l'urée supplémentaire et les additifs usuels intervenant dans une formulation
5 d'encollage.

Toutes les données et résultats caractéristiques des exemples décrits sont regroupés dans les tableaux 1 et 2 ci-joint ; elles sont relatives d'une part aux proportions respectives des divers réactifs à différents stades du procédé et à différentes caractéristiques du pro-
10 cédé (tableau 1) et d'autre part, aux caractéristiques des résines obtenues (tableau 2).

Les données relatives aux proportions respectives des divers réactifs sont les rapports molaires :

- 15 . du formaldéhyde au phénol (F/P),
- . de l'urée au phénol initial (U/P),
- . de l'urée au formaldéhyde libre au moment de l'introduction de l'urée (U/F₁ à tU).

Les autres données indiquées sont le pourcentage de catalyseur par rapport au phénol initial (catalyseur %), l'équivalent en
20 ions hydroxyles (% OH-/P), le moment d'introduction de l'urée (tU), le taux de formaldéhyde libre par rapport au liquide réactionnel, au moment de l'introduction de l'urée (F₁ à tU).

Les exemples 1 à 6 entrent dans le cadre de l'invention. Les exemples 7 à 11 sont décrits à titre comparatif et ne sont pas ob-
25 jets de l'invention.

Exemple 1

Dans un réacteur de deux litres équipé d'un système d'agitation, d'un condenseur, d'un thermomètre et d'une entrée pour réactifs, on ajoute 282,3 g de phénol (3 moles) à 852 g (10,5 moles) de
30 formaldéhyde en solution aqueuse à 37 %. La température est régulée à l'aide d'un bain-marie muni de résistances chauffantes, commandées manuellement ou par thermomètre à contact, ainsi que d'un système de refroidissement.

Le prémélange est porté à 45°C sous agitation, puis on intro-
35 duit régulièrement en 30 minutes, en maintenant la température à 45°C, 33,88 g de soude en solution aqueuse à 50 % (soit 0,4235 mole, et 6 % en poids de phénol initial).

On élève ensuite la température de façon régulière de 45 à 70°C en 30 minutes et on la maintient à 70°C.

On commence à refroidir et à introduire de l'urée en grains après environ 71 minutes de palier à 70°C, alors que la teneur en formaldéhyde libre atteint 8,4 %.

On refroidit régulièrement de 70 à 50°C en 20 minutes, tout en introduisant très régulièrement 211,8 g soit 3,528 mole d'urée en grains, soit en moyenne 10,59 g d'urée par minute. On continue de refroidir à la même vitesse jusqu'à 35°C.

La solution de résine obtenue a un aspect limpide jaune pâle. Le taux de phénol converti est de 98,1 %, le taux de formol converti de 98,5 %. L'extrait sec est de 44,3 % et la diluabilité de la résine est infinie.

Exemple 2

On utilise le même appareillage que celui décrit pour l'exemple 1. On ajoute 254,6 g (2,7 mole) de phénol à 881,3 g (10,8 mole) de formaldéhyde à 37 %. On introduit 30,49 g de soude en solution aqueuse à 50 %, soit 0,381 mole et 6 % en poids du phénol initial. On procède ensuite comme dans l'exemple 1, mais on maintient cette fois le palier de température à 70°C pendant 90 minutes. On abaisse alors la température du milieu réactionnel à 60°C en 8 minutes, de façon à atteindre un taux de formaldéhyde libre de 10,4 %. Puis, on continue à abaisser régulièrement la température de 60 à 35°C en 20 minutes tout en introduisant de façon régulière 270,6 g d'urée en grains.

Exemple 3

Les conditions sont analogues à celles de l'exemple 1, on modifie simplement la quantité de catalyseur, qui s'élève alors à 8 % de soude, ou 18,9 % d'équivalent en ions hydroxyles.

Exemple 4

On modifie U/P par rapport à l'exemple 1 tout en restant dans le cadre de l'invention. Du fait d'un rapport U/P abaissé, le taux de formol libre final est un peu augmenté.

Exemple 5

C'est une autre variante de l'invention dans laquelle on modifie à nouveau le rapport U/P.

Exemple 6

On augmente le rapport F/P et la quantité de catalyseur. On atteint pratiquement 100 % de phénol converti ainsi que une valeur très basse du taux de phénol libre. Après avoir refroidi le milieu réactionnel jusqu'à 35°C, on procède à sa neutralisation en 90 minutes environ pour obtenir un pH de 7,3 à l'aide d'acide sulfurique en solution à 15

%. Cette neutralisation nécessite 120 g d'acide environ.

Toutes les résines obtenues selon les exemples 1 à 6 sont stables pendant 15 jours.

EXEMPLES COMPARATIFS

5

Exemple 7

On introduit le formaldéhyde et le phénol dans le même rapport F/P de 3,5 que dans l'exemple 1, avec la même quantité de catalyseur. Mais on n'introduit pas d'urée dans le réacteur. Il apparaît une augmentation du taux de formaldéhyde libre dans la résine finale, 10 jusqu'à une valeur excessive pour l'emploi de la résine dans une composition d'encollage.

Exemple 8

On abaisse le rapport F/P jusqu'à une valeur inférieure à 3, et on n'introduit pas d'urée. La résine obtenue ne répond à aucune des 15 caractéristiques souhaitées, en particulier le taux de phénol libre final est de 3,5 % et le taux de formaldéhyde libre final est de 3,2%.

Exemple 9

Par rapport à l'exemple 1, on augmente le rapport F/P jusqu'à la valeur 6 et on n'introduit pas d'urée. On observe alors un taux de 20 formol converti insuffisant, qui correspond à un taux de formol libre excessif.

Exemple 10

On reprend des conditions analogues à celles de l'exemple 7 en remplaçant la soude par de l'hydroxyde de baryum, introduit à raison 25 de 16 % en poids de phénol, soit 9,2 % d'équivalents en ions hydroxyles. L'emploi de ce catalyseur donne à la résine un aspect laiteux, indépendamment des autres propriétés insatisfaisantes de l'exemple 7.

Exemple 11

On reprend les mêmes conditions que dans l'exemple 1 en 30 commençant à introduire l'urée sur le palier de température de la réaction du phénol avec le formaldéhyde, à 70°C, après 78 minutes de palier, et cette température est maintenue pendant 10 minutes environ. On refroidit alors le milieu réactionnel, jusqu'à 35°C en continuant à introduire l'urée pendant 10 minutes lors du refroidissement. Il appa- 35 raît une baisse sensible du taux de conversion du phénol, et on obtient une valeur trop forte (0,8 %) de phénol libre final.

Après avoir préparé la résine, et l'avoir stockée selon les besoins, on procède à la préparation de l'encollage en ajoutant à la résine de l'urée supplémentaire et des additifs d'encollage. L'urée

supplémentaire introduite dans l'encollage sert à capter le formaldéhyde qui est susceptible d'être généré lors de la pulvérisation de l'encollage sur les fibres, ou lors de la cuisson à haute température du liant pour lier les fibres.

5 Une composition d'encollage typique comprend les additifs suivants :

- 1 à 3 parts de sulfate d'ammonium servant de catalyseur lors de la cuisson ultérieure de l'encollage après sa pulvérisation sur les fibres ;
- 10 - 0,1 à 1 part de silane ;
- 1 à 15 parts d'huiles minérales ;
- 6 à 12 parts d'ammoniaque, en solution à 20 %, servant à retarder la prégélification de l'encollage, et donc permettant de conserver la diluabilité.

15 Le tableau 3 regroupe les résultats obtenus avec des exemples d'encollage réalisés à partir de résines selon l'invention, et avec d'autres exemples réalisés à partir de résines qui n'entrent pas dans le cadre de l'invention.

20 Les exemples 12 à 14 sont réalisés à partir de résines décrites dans les exemples 1, 4 et 5 ci-dessus. Les exemples 15 et 16 correspondent aux résines décrites dans les exemples 7 et 10 ci-dessus et qui n'entrent donc pas dans le cadre de l'invention.

Tous les exemples réalisés contiennent les mêmes quantités d'huile minérale, d'ammoniaque en solution à 20 %, de silane et de sulfate d'ammonium. Ce sont 0,1 % de silane, 9,5 % d'huile minérale, 6 %
25 d'ammoniaque, 3 % de sulfate d'ammonium. Les pourcentages exprimés correspondent à 100 parts de l'ensemble résine et urée supplémentaire.

Outre les quantités de formaldéhyde libre (F1 %) et de phénol libre (P1 %), exprimées par leur teneur en matière sèche dans l'encol-
30 lage, le tableau 3 indique également les quantités de ces éléments, exprimées en mg/Nm^3 , que l'on retrouve dans les gaz évacués. Les normes allemandes, notamment, exigent que la quantité totale de polluants soit inférieure à 20 mg/Nm^3 . Il apparaît clairement que les exemples conformes à l'invention répondent à ces normes. La diluabilité mesurée après
35 trois jours de stockage de l'encollage est encore satisfaisante. En outre, la quantité de liant fixée par les fibres de verre par exemple, lorsque l'on pulvérise dessus une composition d'encollage selon l'invention, se trouve augmentée, du fait de la réduction des phénol et formaldéhyde libres.

TABLEAU 1 : DONNEES

Ex.	F/P	catalyseur	OH-/P mole OH- /100 moles P.	Taux conversion. Formol. avant urée	tU : Moment et température de début introduction urée	Fl à tU mole/ mole	U/Fl à tU mole/ mole	U/P mole/ mole
N°	mole/ mole			%				
1	3,5	NaOH	14,1	69	En fin de palier après 71 min. à 70°C	8,4	1,08	1,18
2	4	NaOH	14,1	52	Au cours du refroidissement après 90 min à 70°C et 8 min de refroidis- sement (70 à 60°C)	10,4	0,71	1,06
3	3,5	NaOH	18,9	70	En fin de palier après 70 min. à 70°C	8,0	1,08	1,18
4	3,5	NaOH	14,1	69	En fin de palier après 71 min à 70°C	8,3	0,725	0,78
5	3,5	NaOH	14,6	69	En fin de palier après 71 min à 70°C	8,3	0,363	0,39
6	5	NaOH	18,9	44	En fin de palier après 62 min à 70°C	13,8	0,725	1,22
7	3,5	NaOH	14,5	69	--	-	-	0
8	2,3	NaOH	8,5	79	--	-	-	0
9	6	NaOH	14,1	43	--	-	-	0
10	3,2	Ba(OH) ₂	9,2	73	--	-	-	0
11	3,2	Ba(OH) ₂	9,2	71	Au cours du palier après 78 min à 70°C	7,6	0,921	0,86

TABLEAU 2 : RESULTATS

Ex. n°	Flf %	Plf %	Extrait sec %	Aspect	Diluabl- lité %	Pc %	Fc %	pH
1	0,28	0,4	44,3	limpide	2 000	98,1	98,5	
2	1,28	0,18	46,4	limpide	2 000	98,9	94	
3	0,28	0,28	44,7	limpide	2 000	98,5	98,5	
4	1,12	0,5	43	limpide	2 000	98	97	
5	2,9	0,5	40	limpide	2 000	98	90	
6	0,6	0,06	43,5	limpide	2 000	99,6	97	7,1 à 7,3
7	7,35	0,41	34	limpide	2 000	98	70	
8	3,2	3,5	41	limpide	1 000	88	85	
9	16,3	0,13	35	laiteux	2 000	99,4	43	
10	6,6	1	37,6	laiteux	2 000	95,8	73	
11	0,35	0,8	46	laiteux	2 000	95,8	97,6	

TABLEAU 3

Exemple	Exemple de résine correspondant	Parts de résine	Parts d'urée supplémentaire	Fl %	P1 %	Pollution mg/Nm ³		Diluabilité à 20°C %
						P1	Fl Total	
12	1	80	20	1,6	0,4	6,8	5,6	12,4
13	4	80	20	1,15	0,6	7,6	5,5	13,1
14	5	80	20	3,7	0,5	5,8	7,4	13,2
15	7	55	45	11	0,25	6,1	14,2	20,3
16	10	55	45	10,4	1,7	23	13	36
								0

REVENDEICATIONS

1. Produit de la condensation, en présence d'un catalyseur basique, de phénol, de formaldéhyde et d'urée, caractérisé en ce qu'il
 5 est liquide et présente un taux de phénol libre inférieur à 0,5 %, un
 taux de formaldéhyde libre inférieur à 3 % exprimé en poids total de
 liquide et une diluabilité mesurée à 20°C au moins égale à 1000 %.

2. Produit selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il
 présente un taux de phénol libre inférieur à 0,4 %, un taux de formal-
 10 déhyde libre inférieur à 0,3 % et une diluabilité au moins égale à
 2000 % à 20°C.

3. Produit de condensation selon l'une des revendications 1
 ou 2, caractérisé en ce que sa teneur en extrait sec est au moins égale
 à 40 %.

15 4. Procédé de préparation du produit de condensation selon
 une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on fait réagir du
 phénol et du formaldéhyde en présence d'un catalyseur basique à une
 température comprise entre 60°C et 75°C environ, et de préférence à
 70°C environ, le rapport molaire F/P étant compris entre 3 et 6,
 20 jusqu'à ce que le taux de conversion du phénol soit supérieur à 98 %,
 puis on commence à refroidir le milieu réactionnel et on introduit
 l'urée en quantité telle que le rapport molaire U/P soit compris entre :

	$\frac{F/P - 2,55}{2,6}$	et	$\frac{F/P - 2,55}{0,7}$	de préférence entre
25	$\frac{F/P - 2,55}{1,8}$	et	$\frac{F/P - 2,55}{0,8}$	

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que
 l'on introduit l'urée dès le début du refroidissement.

6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé
 30 en ce que la réaction du phénol et du formaldéhyde a lieu en présence
 de 12 à 20 % d'équivalents en ions hydroxyles, de préférence 14 %
 environ, exprimé en poids de phénol initial.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le
 catalyseur est la soude, à raison de 5 à 8,5 % en poids de phénol initial.

35 8. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisé
 en ce que le milieu réactionnel est refroidi à une vitesse de l'ordre
 de 1°C par minute, jusqu'à 35°C environ.

9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé
 en ce que l'urée est introduite pendant une durée au moins égale à la

moitié de la durée du refroidissement du milieu réactionnel.

10. Procédé selon l'une des revendications 4 à 9, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre suivant un cycle de température comprenant une phase de chauffage, un palier et une phase de refroidissement, 5 la durée du palier n'excédant pas 90 minutes.

11. Composition d'encollage à base d'un produit de condensation de phénol de formaldéhyde et d'urée, et destinée à l'encollage de fibres de verre, comprenant également des additifs d'encollage et de l'urée supplémentaire, caractérisée en ce que le produit de condensation 10 est celui de l'une des revendications 1 à 3.

12. Composition d'encollage selon la revendication 11, caractérisée en ce que les proportions du produit de condensation, compté en parts de matière sèche et de l'urée supplémentaire sont comprises entre 65 parts du produit de condensation pour 35 parts d'urée supplémentaire, 15 et 90 parts pour 10 parts, et de préférence sont de 80 parts de produit de condensation pour 20 parts d'urée supplémentaire.

13. Application de la composition d'encollage selon l'une des revendications 11 ou 12 à l'encollage de fibres minérales, notamment pour la fabrication de produits d'isolation.

20 14. Application selon la revendication 13, caractérisé en ce que la composition d'encollage est pulvérisée sur des fibres minérales.

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.